

⑤

Int. Cl. 2:

C 01 B 15/10

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 33 935 A 1

QP

Behörde-eigentum

⑪

## Offenlegungsschrift

27 33 935

⑫

Aktenzeichen:

P 27 33 935.1

⑬

Anmeldetag:

27. 7. 77

⑭

Offenlegungstag:

2. 2. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

27. 7. 76 Luxemburg 75466

⑲

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen und die dabei erhaltenen Körnchen

⑳

Anmelder:

Interox, Brüssel

㉑

Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;  
Weickmann, F.A., Dipl.-Ing.; Huber, B., Dipl.-Chem.; Liska, H., Dr.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉒

Erfinder:

Brichard, Jean, Vilvoorde; Colery, Jean-Claude, Brüssel (Belgien)

DE 27 33 935 A 1

1. 78 700 885/883

15/78

GB 1978 00000000

- / -  
2733935P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen durch Imprägnieren von Keimen, die geringere Abmessungen aufweisen als die herzustellenden Körnchen, mit einer Natriumpercarbonat enthaltenden wässrigen Phase und Verdampfen des in der wässrigen Phase enthaltenen Wassers in einem Wirbelschichttrockner, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein kondensiertes Alkalimetall- oder Ammonium-phosphat in den Wirbelschichttrockner einführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphat ein Metaphosphat verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metaphosphat Natriumhexametaphosphat verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosphat in einer solchen Menge in die Wirbelschicht einführt, daß der Phosphatgehalt der gebildeten Natriumpercarbonatkörnchen zwischen 0,01 und 50 g/kg liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosphat in einer solchen Menge einführt, daß Körnchen mit einem Phosphatgehalt zwischen 0,1 und 20 g/kg gebildet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Keime mit geringeren Abmessungen kleine Natriumpercarbonatkörnchen

709885/0983

ORIGINAL INSPECTED

verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Imprägnieren und Verdampfen gleichzeitig in dem Wirbelschichttrockner bewirkt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Imprägnieren in der Weise bewirkt, daß man eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige Natriumcarbonatlösung in den Wirbelschichttrockner einführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosphat mindestens in einer der beiden Lösungen gelöst ist, die in den Wirbelschichttrockner eingeführt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosphat in der Natriumcarbonatlösung löst.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die beiden Lösungen mit Hilfe der gleichen Einspritzdüse einführt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Wirbelschicht zwischen 35 und 95°C hält.
13. Natriumpercarbonat enthaltende Körnchen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines kondensierten Alkalimetall- oder Ammonium-phosphats enthalten.

14. Körnchen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 2 Gew.-% Phosphat enthalten.
15. Körnchen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Phosphat ein Metaphosphat enthalten.
16. Körnchen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Metaphosphat ein Hexametaphosphat enthalten.

PATENTANWÄLTE

DIPL.-IN . H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE  
DIPL.-IN . F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER  
Dr.-Ing. H. Liska

---

4

2733935

8 MÜNCHEN 86, DEN  
POSTFACH 860820  
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 983921/22

tM/cb  
Case: INT. 76/2

INTEROX

Rue du Prince Albert, 33  
1050 Brüssel / Belgien

---

Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen und  
die dabei erhaltenen Körnchen

---

709885/0983

- 6 -

5

2733935

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen sowie die bei diesem Verfahren erhaltenen Natriumpercarbonatkörnchen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Natriumpercarbonatkörnchen werden insbesondere in Waschmittelpulvern verwendet.

Es ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen vorgeschlagen worden, die jedoch in der Mehrzahl der Fälle zu Körnchen führen, die im Vergleich zu den anderen Bestandteilen des Waschmittelpulvers eine ungenügende Abriebfestigkeit bzw. Beständigkeit gegen Zerkleinerung oder Lagerungsbeständigkeit besitzen.

Ein interessantes Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat in Form von Körnchen, das es ermöglicht, die oben erwähnten Nachteile zu überwinden, besteht darin, in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Körnchen, eine Wasserstoffperoxidlösung und eine Natriumcarbonatlösung einzuführen (siehe die bekanntgemachte FR-PS 2 076 430). Mit Hilfe dieses Verfahrens erhält man Körnchen, die wesentlich abriebfester sind als die mit anderen Verfahren gebildeten. Dennoch zeigt dieses Verfahren technologische Nachteile. So ist es, wenn man jede der Lösungen mit Hilfe einer eigenen Einspritzdüse in die Wirbelschicht einspritzt, schwierig, in der Wirbelschicht eine ausreichend innige Mischung der beiden Lösungen zu erreichen, was erforderlich ist, um völlig homogene Körnchen zu bilden. Wenn man andererseits die beiden Lösungen gemeinsam durch ein und dieselbe Einspritzdüse in die Wirbelschicht einspritzt, erfolgt eine unerwünschte Kristallisation in der Einspritzdüse, was zu Verstopfungen führt und häufige Betriebsunterbrechungen der Vorrichtung zur Folg hat.

709885/0983

Zur Überwindung dieser Nachteile wurde von der Anmelderin in der bekanntgemachten FR-PS 2 160 251 vorgeschlagen, die Keime vor ihrer Einführung in den Wirbelschichttrockner mit den beiden Lösungen zu imprägnieren und sämtliche aus der Wirbelschicht austretenden Teilchen mit geringeren Abmessungen als der angestrebten Abmessung erneut in die Imprägnierstufe zurückzuführen. Dieses Verfahren, das zwar das Problem der Homogenität der Körnchen löst, besitzt jedoch den Nachteil, daß die Menge des in einem Schiffchen im Kreislauf zurückgeführten Produkts sehr groß ist, wodurch die Produktivität der verwendeten Vorrichtung vermindert wird.

Weiterhin besitzen sämtliche bislang erhaltenen Natriumpercarbonatkörnchen keine ausreichende Stabilität, wenn sie zufällig mit gewissen metallischen Verunreinigungen, wie Eisen, verunreinigt werden.

Es wurde nunmehr ein Verfahren gefunden, das die Nachteile der bisherigen Verfahren überwindet, das nicht zu Verstopfungen der Einspritzdüsen führt und homogene Natriumpercarbonatkörnchen liefert, die eine verbesserte Abriebfestigkeit und Lagerungsbeständigkeit besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonatkörnchen durch Imprägnieren von Keimen, die geringere Abmessungen aufweisen als die herzustellenden Körnchen, mit einer Natriumpercarbonat enthaltenden wässrigen Phase und Verdampfen des in der wässrigen Phase enthaltenen Wassers in einem Wirbelschichttrockner, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens ein kondensiertes Alkalimetall- oder Ammonium-phosphat in den Wirbelschichttrockner einführt.

Unter kondensierten Phosphaten sind sämtliche Phosphate von Alkalimetallen oder von Ammonium zu verstehen, die in ihrem

Molekül mindestens eine Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Bindung aufweisen. Beispiele für Phosphate dieser Art sind die Pyrophosphate, wie Tetranatriumpyrophosphat und Dinatriumpyrophosphat, Polyphosphate, wie Pentanatriumtripolyphosphat, und Metaphosphate, wie Natriumtrimetaphosphat und Natriumtetrametaphosphat. Vorzugsweise verwendet man Metaphosphate, die durch ein Phosphor / Alkalimetall-Atomverhältnis von 1 gekennzeichnet sind und die cyclische Verbindungen sowie geradkettige Verbindungen mit relativ langen Ketten einschließen. Die besten Ergebnisse erzielt man mit den Hexametaphosphaten, beispielsweise den im Handel erhältlichen Natriumhexametaphosphaten.

Obwohl sämtliche kondensierten Phosphate, wie die von Kalium und Ammonium, geeignet sind, werden erfindungsgemäß kondensierte Natriumphosphate bevorzugt.

Man kann auch mehrere verschiedene kondensierte Alkalimetall- oder Ammonium-phosphate verwenden.

Das Phosphat kann in verschiedenartiger Weise in den Trockner eingeführt werden. Im allgemeinen führt man es in Form einer wässrigen Lösung ein. Eine erste Methode besteht darin, das Phosphat in Wasser zu lösen und die in dieser Weise erhaltenen Lösung direkt in den Wirbelschichttrockner einzuspritzen. Nach einer zweiten Methode kann das Phosphat auch in Form einer Lösung in der oder den zum Imprägnieren der Körnchen verwendeten wässrigen Phasen in den Trockner eingeführt werden. In diesem Fall hängt die Anwendung des Phosphats von dem für das Imprägnieren der Keime angewandten Verfahren ab.

Das Imprägnieren der Keime kann außerhalb des Wirbelschichttrockners oder in dem Wirbelschichttrockner erfolgen. Im allgemeinen imprägniert man die Keime vorzugsweise im Innern des Wirbelschichttrockners. Im letzten Fall behandelt man

die in der Wirbelschicht vorliegenden Keime mit der oder den wäßrigen Phasen, die Natriumpercarbonat enthalten oder zu seiner Herstellung dienen, wozu man verschiedene Methoden anwenden kann. Man kann eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung gleichzeitig, jedoch mit Hilfe getrennter Einspritzdüsen, in den Wirbelschichttrockner einführen. Man kann die beiden Lösungen auch gleichzeitig mit Hilfe einer einzigen Einspritzdüse zuführen. In beiden Fällen verhält sich der Wirbelschichttrockner als Reaktor, in der das Natriumpercarbonat durch Reaktion von Natriumcarbonat mit Wasserstoffperoxid gebildet wird. Schließlich kann man eine wäßrige Phase, die Natriumpercarbonat in gelöster oder gegebenenfalls suspendierter Form enthält, in die Wirbelschicht einführen, wobei das Natriumpercarbonat zuvor beispielsweise durch Umsetzen einer Wasserstoffperoxidlösung mit einer Natriumcarbonatlösung oder durch Umsetzen von Natriumperoxid mit Natriumbicarbonat in Gegenwart einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung hergestellt worden ist.

Ein besonderes interessantes Verfahren besteht darin, gleichzeitig eine Wasserstoffperoxidlösung und eine Natriumcarbonatlösung getrennt oder unabhängig voneinander gleichzeitig in den Wirbelschichttrockner einzuführen. Vorzugsweise bringt man die beiden Lösungen gemeinsam mit Hilfe ein und derselben Einspritzdüse ein.

Wenn die Keime außerhalb des Wirbelschichttrockners imprägniert werden, beschickt man einen Mischer mit den Keimen und den Lösungen für die Herstellung von Natriumcarbonat oder mit einer wäßrigen Phase, die gelöstes oder suspendiertes Natriumpercarbonat enthält. Üblicherweise führt man gleichzeitig eine Natriumcarbonatlösung und eine Wasserstoffperoxidlösung in den Mischer ein. Wenn man direkt eine Natriumpercarbonat enthaltende wäßrige Phase in den Mischer ein-

bringt, kann man diese wäßrige Phase in der oben beschriebenen Weise herstellen.

Das Phosphat ist im allgemeinen in mindestens einer der wäßrigen Lösungen gelöst, die zur Herstellung der wäßrigen Phase dient, mit der die Keime imprägniert werden. Am häufigsten löst man das Phosphat in der Wasserstoffperoxidlösung und/oder in der Natriumcarbonatlösung. Vorzugsweise löst man es in der Natriumcarbonatlösung.

Die Menge des eingesetzten Phosphats kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Sie liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 50 g/kg des gebildeten Natriumpercarbonats der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2$ . Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn man das Phosphat in einer Menge von 0,1 bis 20 g/kg des gebildeten Natriumpercarbonats der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}_2$  einsetzt.

Die wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen können dieses Produkt in stark variiierenden Mengen enthalten. Vorteilhafterweise verwendet man wäßrige Lösungen, die 5 bis 70 Gew.-% Wasserstoffperoxid und noch bevorzugter Lösungen, die 15 bis 40 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten. Geringere Konzentrationen sind aus wirtschaftlichen Gründen weniger interessant, da eine zu große Wassermenge verdampft werden muß. Andererseits ist es auch nicht erwünscht, höhere Konzentrationen anzuwenden, da solche Lösungen gefährlich handzuhaben sind.

Die Natriumcarbonat enthaltenden wäßrigen Lösungen können diese Verbindung in sehr stark variiierenden Mengen innerhalb der Löslichkeitsgrenzen dieser Verbindung enthalten, wobei diese Grenzen natürlich von der Temperatur der Lösung abhängen. Im allgemeinen verwendet man Lösungen, die mehr als 5 Gew.-% Natriumcarbonat und häufig r 10 bis 35 Gew.-% Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) enthalten.

Man kann ferner entweder der Wasserstoffperoxid enthaltenden Lösung oder der Natriumcarbonat enthaltenden Lösung andere Additive zusetzen, beispielsweise Stabilisatoren für das Natriumpercarbonat oder Vorläufer dieser Stabilisatoren, wie Magnesiumsulfat und Natriumsilikat, sowie Korrosionsinhibitoren, wie Nitrate. In dieser Weise kann man eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung, die Magnesiumsulfat enthält, und eine wässrige Natriumcarbonatlösung, die Natriumsilikat enthält, verwenden. Die gegebenenfalls einzusetzenden Stabilisatoren für das Natriumpercarbonat können in solchen Mengen verwendet werden, daß ihr Gehalt in dem Endprodukt zwischen 0,1 und 20 g/kg des Natriumpercarbonats der Formel  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}_2$  liegt. Diese Additive sind jedoch nicht notwendig.

Das beim Imprägnieren angewandte Molverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Natriumcarbonat liegt, wenn man diese Reagenzien getrennt einsetzt, im allgemeinen bei etwa 1,5. Häufiger verwendet man jedoch ein Verhältnis zwischen 1,3 und 1,7 und vorzugsweise zwischen 1,45 und 1,52.

Die Temperatur der Wirbelschicht wird so ausgewählt, daß die Temperatur nicht überschritten wird, bei der sich das Natriumpercarbonat zu zersetzen beginnt. Sie liegt im allgemeinen zwischen der Raumtemperatur und 100°C und im allgemeinen zwischen 35 und 95°C und bevorzugter zwischen 45 und 85°C. Die Temperatur der Luft oder eines anderen Gases, das von unten in die Wirbelschicht eingeführt wird, beispielsweise über ein Verteilerblech oder eine Verteilerplatte, kann innerhalb sehr weiter Grenzen variieren, die insbesondere von der angestrebten Temperatur der Wirbelschicht, der Menge des zu entfernenden Wassers und dem Durchsatz des aufwirbelnden Gases abhängt. Sie liegt im allgemeinen zwischen 80 und 250°C und vorzugsweise zwischen 100 und 200°C. Man kann jedoch auch bei anderen Temperaturen arbeiten. Die höheren Temperaturen sind im allgemeinen weniger

geeignet, da sich durch Verdampfung oder durch Zersetzung Wasserstoffperoxidverluste einstellen können.

Das aufwirbelnde Gas kann irgendein Gas sein, das gegenüber den Bestandteilen der Wirbelschicht inert ist. Im allgemeinen verwendet man Stickstoff, Edelgase, Sauerstoff oder Luft. Luft ist besonders gut geeignet. Der Feuchtigkeitsgrad des aus der Wirbelschicht austretenden aufwirbelnden Gases wird im allgemeinen bei weniger als 100 % und vorzugsweise bei weniger als 90 % gehalten, um die Zersetzung des Natriumpercarbonats zu vermeiden.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Keime können beliebige Abmessungen besitzen. In allen Fällen sind jedoch ihre Abmessungen geringer als die der angestrebten Körnchen. Weiterhin können sie beliebigen Ursprungs sein. Bei der Inbetriebnahme der verwendeten Vorrichtung beschickt man die Schicht mit Keimen, bei denen es sich vorzugsweise um kleine Natriumpercarbonatteilchen handelt, die man entweder mit Hilfe einer anderen Vorrichtung oder mit Hilfe eines Naßverfahrens hergestellt hat. Man kann auch Teilchen anderer anorganischer Persalze, wie Natriumperborat-monohydrat, Natriumperborat-tetrahydrat, Persilikate, Persulfate oder Phosphat-perhydrate verwenden, da sie ebenfalls eine homogene Verteilung des aktiven Sauerstoffs in den Körnchen sicherstellen.

Während der Durchführung des Verfahrens ist die Anwesenheit von Keimen mit geringeren Abmessungen als denen der herzustellenden Körnchen in der Wirbelschicht ebenfalls erforderlich. Wenn das Imprägnieren in der Wirbelschicht erfolgt, bestehen die Keime mindestens zum Teil aus dem Natriumpercarbonatendprodukt, das normalerweise in der Schicht enthalten ist. Man kann auch den Anteil der Keime erhöhen, indem man fine Natriumpercarbonatkörnchen in die Schicht inbringt oder einen Teil der bereits gebildeten Körnchen

in der Schicht mechanisch zerstört oder schließlich beide Maßnahmen zugleich anwendet.

Die feinen Natriumpercarbonatteilchen, die man in die Schicht einführen kann, können in diesem Fall Produktionsrückstände sein, die nach dem Vermahlen von in dem Trockner gebildeten, zu großen Natriumpercarbonatkörnchen außerhalb der Wirbelschicht anfallen, sie können Feinteilchen sein, die mit dem aufwirbelnden Gas aus der Wirbelschicht mitgerissen werden, sie können bei der Herstellung nach einem anderen Verfahren oder bei einem gegebenenfalls durchgeführten Vermahlen anfallen oder können aus mehreren dieser Quellen stammen.

Man kann den Wirbelschichttrockner auch mit einer oder mehreren Vorrichtungen, wie Mahleinrichtungen, Rührern oder Abstreifvorrichtungen versehen, die die zusammengeballten Körnchen mechanisch zerstören und gleichzeitig die Bildung von Keimen verursachen. Diese Vorrichtungen vermeiden ferner, daß sich die Masse der Schicht zusammenballt. Bei Wirbelschichten mit großen Abmessungen werden diese Vorrichtungen im allgemeinen nicht verwendet, da man dort die Bildung von Agglomeraten nicht beobachtet. In diesem Fall ist es bevorzugt, im Kreislauf zurückgeführtes Natriumpercarbonat oder Rückstände in die Wirbelschicht einzuführen, wenn man den Keimanteil der Schicht erhöhen will. Die bevorzugt zur Steigerung des Keimanteils in der Schicht verwendete Methode besteht darin, die Feinteilchen im Kreislauf zurückzuführen, die mit dem aufwirbelnden Gas aus der Schicht mitgerissen werden.

Wenn die Keime außerhalb des Wirbelschichttrockners imprägniert werden, versorgt man diesen ausschließlich mit Teilchen, die in der Imprägnierstufe gebildet wurden. In diesem Fall wird die Einführung der feinen Natriumpercarbonatteilchen in die Mischinrichtung dadurch sichergestellt, daß man das nach dem Vermahlen der zu grobkörnigen Fraktion gebildet

Material im Kreislauf zurückführt, das heißt den Siebrückstand des aliquoten Anteils der trockenen Natriumpercarbonatkörnchen, die am Ausgang des Trockners entnommen werden, und die feinen Natriumpercarbonatkörnchen, die mit dem aufwirbelnden Gas mitgerissen werden.

Der aliquoten Teil der aus dem Trockner entnommenen Natriumpercarbonatkörnchen, die gesiebt werden und das gewünschte Produkt liefern, ist nur eine Fraktion der Gesamtmenge der Natriumpercarbonatkörnchen, die aus dem Trockner austreten. In der Tat ist zu beobachten, daß die Menge der im Kreislauf in den Mischer zurückgeföhrten trockenen Natriumpercarbonatkörnchen so groß sein muß, daß das aus dem Mischer austretende Produkt einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 5 bis 10 Gew.-% aufweist, was von dem verwendeten Mischer abhängt, um die Bildung von unerwünschten Agglomeraten zu verhindern.

Wenn das Imprägnieren der Keime in dem Wirbelschichttrockner erfolgt, kann man die Lösung oder die Lösungen an verschiedenen Stellen der Wirbelschicht einführen. Vorzugsweise führt man sie in die untere Hälfte der Wirbelschicht ein. Die Lösungen werden gleichzeitig oder getrennt mit Hilfe von zwei getrennten Einspritzdüsen oder mit Hilfe einer einzigen Einspritzdüse eingeführt, wobei das Vermischen der Materialien im Inneren oder am Einlaß der Einspritzdüse erfolgt. Diese Lösungen werden unter Anwendung an sich bekannter Verfahrensweisen in die eigentliche Wirbelschicht eingeführt.

Die Temperatur der Lösungen kann innerhalb sehr breiter Grenzen variieren. Vorzugsweise übersteigt sie die Temperatur der Wirbelschicht nicht, um zu vermeiden, daß in den Einspritzvorrichtungen eine unerwünschte Kristallisation auftritt, wenn man konzentriert Lösungen verwendet. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur

und 70°C und vorzugsweise zwischen 20 und 50°C. Die Temperaturen der beiden Lösungen müssen nicht notwendigerweise identisch sein.

Wenn die Verteilung der Lösungen oder der wässrigen Phase auf den Keimen außerhalb der Wirbelschicht erfolgt, kann man verschiedene Arten von Mischern verwenden. Man kann kontinuierlich betriebene Mischer, beispielsweise einen Mischtröpf mit ein oder zwei Rührerwellen mit Rührflügeln, einen Schneckenmischer oder auch einen Trommelmischer mit einer Abstreifvorrichtung verwenden und gute Ergebnisse erzielen.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Der Wirbelschichttrockner kann die Form eines Zylinders, eines Zylinderkonus, eines Parallelepiped oder irgendeine andere Form haben, die die Durchführung des Verfahrens ermöglicht.

Die Versorgung mit dem festen Produkt kann in jeder an sich bekannten Weise erfolgen, beispielsweise mit Hilfe eines Venturi-Systems. Das feste Beschickungsmaterial umfaßt im allgemeinen Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 0,4 mm, der häufiger zwischen 0,01 und 0,35 liegt. Es versteht sich jedoch, daß diese Werte nur Beispiele darstellen und daß man auch Teilchen mit anderen Abmessungen verwenden kann.

Das Abziehen der Körnchen kann mit Hilfe irgendeiner an sich bekannten Vorrichtung erfolgen, beispielsweise durch Austragen aus dem unteren Abschnitt des Trockners oder mit Hilfe eines seitlichen Rohrs, das im unteren Abschnitt des Trockners angeordnet ist, oder durch Überlaufen in ein seitlich angeordnetes Rohr, das dann gleichzeitig die Höhe der Wirbelschicht definiert.

Die aus der Wirbelschicht austretenden Gase werden durch einen Abscheider zur Abtrennung der feinteiligen Materialien geführt, beispielsweise durch einen Zyklon. Die abgezogenen Gase können in die Atmosphäre abgelassen oder gegebenenfalls erneut in die Wirbelschicht eingeführt werden, nachdem man sie durch Trocknen oder durch Kondensation teilweise oder vollständig von den enthaltenen Wasserdämpfen befreit hat.

Wenn die Keime direkt in dem Wirbelschichttrockner imprägniert werden, hängen die Abmessungen der Körnchen überwiegend von der Menge der in der Schicht vorhandenen Keime ab, wobei die Größe der Körnchen dem Keimgehalt umgekehrt proportional ist. Die Teilchengröße ist daher umgekehrt proportional der Menge der in die Schicht eingeführten feinteiligen Natriumpercarbonatkörnchen und umgekehrt proportional der Anwendung von gegebenenfalls in der Schicht angeordneten Vorrichtungen zur mechanischen Zerstörung der Körnchen (Mahlvorrichtungen etc.).

Die Abmessungen der Körnchen hängen ferner von dem Gasdruck in dem oder den Einspritzeinrichtungen ab, die dazu verwendet werden, die Lösungen in die Wirbelschicht einzuspritzen, wobei die Größe der Körnchen dem Druck umgekehrt proportional ist.

Die Steuerung der Abmessungen der Körnchen auf den gewünschten Wert kann somit ohne weiteres dadurch erfolgen, daß man entweder den Anteil der Keime in der Schicht durch Zuführung von Keimen oder durch Zerstörung der Körnchen in der Schicht erhöht oder indem man den Druck in den Einspritzeinrichtungen verändert oder indem man beide Maßnahmen zugleich ergreift.

Das erfundungsgemäß vorgenommen kann mit Vorteil in den Vorrichtungen durchgeführt werden, die in den beigefügten Zeich-

nungen dargestellt sind, die in den Fig. 1, 2 und 3 verschiedene Ausführungsformen von Vorrichtungen zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens wiedergeben.

In der Fig. 1 ist ein Trockner mit einer Wirbelschicht 1 aus Körnchen wiedergegeben, die mit Hilfe eines Gases, wie Luft, aufgewirbelt werden, das über die Leitung 2 in das System eingeführt wird, nachdem es in einem Vorerhitzer 3 vorerhitzt worden ist, der über die Leitung 23 mit Luft versorgt wird und dessen Temperatur mit Hilfe einer Steuereinrichtung 4 überwacht und gesteuert wird. Die warme Luft wird in den Windkasten 5 eingeführt und dringt von dort über das Gitter 6 in die Wirbelschicht 1 ein, über der sich eine Zone 7 befindet, die es ermöglicht, einen Teil der Feinteilchen in die Wirbelschicht zurückzuführen. Das Gitter 6 ist in der Mitte mit einem Loch 15 versehen, durch das die Welle eines Abstreifers mit starren Abstreifklingen 6 geführt ist. Über ein Rohr 24 kann eine Zerkleinerungseinrichtung in den unteren Abschnitt der Schicht eingeführt werden.

Die aus der Wirbelschicht austretenden Gase werden über die Leitung 8 in eine Sammeleinrichtung für die feinteiligen Anteile oder einen Zyklon 9 überführt und verlassen die Vorrichtung über das Gebläse 10. Die feinteiligen Materialien werden in dem Behälter 11 gesammelt.

Die Keime, die insbesondere die gesamten in dem Behälter 11 gesammelten feinteiligen Materialien umfassen, werden über eine Schüttelrutsche 12 mit Hilfe eines Venturis 13, der über die Leitung 14 mit Druckluft versorgt wird, in die Wirbelschicht eingeführt.

Die Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung wird über die Leitung 18 aus dem thermostatisierten Lagergefäß 17 abgezogen, das auf der gewünschten Temperatur gehalten wird, während

die Natriumcarbonat enthaltende Lösung über die Leitung 25 aus dem thermostatisierten Lagergefäß 26 abgezogen wird, das ebenfalls auf der gewünschten Temperatur gehalten wird, wobei die beiden Temperaturen gleich oder verschieden sein können. Die beiden Lösungen werden mit Hilfe einer Einspritzdüse 19, die über die Leitung 20 mit in der Einrichtung 21 erhitzter Druckluft versorgt wird, vermischt und in die Wirbelschicht eingespritzt.

Das granulierte Produkt wird entweder durch Überlaufen über die Leitung 22 oder durch Abziehen über die Leitung 27 aus der Vorrichtung entnommen.

In der Fig. 2 ist eine ähnliche Vorrichtung wie die in der Fig. 1 gezeigte dargestellt, wobei jedoch die einzige Einspritzdüse durch zwei Einspritzdüsen ersetzt ist und im unteren Abschnitt des Reaktionsgefäßes keine Entnahmöffnung vorgesehen ist.

Die Wasserstoffperoxid enthaltende Lösung wird über die Leitung 18 aus dem thermostatisierten Lagergefäß 17 abgezogen, das auf der gewünschten Temperatur gehalten wird, und wird dann mit Hilfe einer Einspritzdüse 19a, die über die Leitung 20a mit Druckluft versorgt wird, die ihrerseits in der Einrichtung 21a erhitzt wird, in die Wirbelschicht eingespritzt.

Die Natriumcarbonat enthaltende Lösung verlässt das thermostasierte Lagergefäß 26, das auf der gewünschten Temperatur gehalten wird, über die Leitung 25 und wird mit Hilfe der Einspritzdüse 19b, die über die Leitung 20b mit Druckluft versorgt wird, welche Luft in der Einrichtung 21b erhitzt wird, in die Wirbelschicht gespritzt.

Die anderen Einzelheiten der Vorrichtung sind identisch mit d n n d r in der Fig. 1 darg stellt n V rrichtung.

In der Fig. 3 ist eine weitere Ausführungsform einer Vorrichtung dargestellt, die es ermöglicht, die Keime außerhalb des Wirbelschichttrockners in einer Mischvorrichtung zu imprägnieren.

Der Mischer 28 wird über zwei Schüttelrutschen 29 und 30 beschickt. Die Rutsche 29 ermöglicht die Zugabe von im Kreislauf zurückgeführten trockenen Natriumpercarbonatkörnchen sowie von Lösungen von Wasserstoffperoxid und von Natriumcarbonat, wobei diese Lösungen auch direkt in den Mischer 28 eingeführt werden können. Die Rutsche 29 dient dann nur zur Zuführung des im Kreislauf geführten trockenen Percarbonats oder kann dann auch fortgelassen werden. Die Rutsche 30 ist mit einem Versorgungstrichter 31 versehen und ermöglicht eine gleichmäßige Einführung von Natriumpercarbonatkeimen, die

aus feinen Natriumpercarbonatkörnchen bestehen, die mit der aufwirbelnden Luft in der Leitung 32 mitgerissen und in dem Zyklon 33 abgetrennt werden;

aus feinen Natriumpercarbonatkörnchen bestehen, die auf dem Sieb 45 anfallen und in die Vermahleinrichtung 46 eingeführt werden; oder

aus den Rückständen der Natriumpercarbonatkörnchen auf dem Sieb 41 bestehen, die aus dem Wirbelschichttrockner 36 abgezogen werden und in die Vermahleinrichtung 46 überführt werden.

Die feuchten Natriumpercarbonatkörnchen, die den Mischer 28 über den Überlauf 34 verlassen, der auf dem Niveau der Achse der Vorrichtung angeordnet ist, werden auf ein Rüttelsieb 35 überführt. Aufgrund dieses Siebes, auf das man einige große Porzellankugeln legen kann, wird vermieden, daß Agglomerate von feuchten Natriumpercarbonatkörnchen, die sich gegebenenfalls in dem Mischer 28 gebildet haben können, in die Wir-

belschicht 36 eingeführt werden.

Der Wirbelschichttrockner 36 kann mit einem doppelten Mantel 37 versehen sein, durch den Dampf strömen kann.

Der untere Abschnitt des Trockners umfaßt ein perforiertes Stahlblech 38, das eine richtige Verteilung der über die Leitung 53 zugeführten aufwirbelnden Luft sicherstellt.

Der Trockner ist mit Hilfe einer Trennplatte 39 geteilt, die die Schicht in zwei ungleich große Abschnitte trennt. Die feuchten Natriumpercarbonatkörnchen werden in den großen Abschnitt eingeführt und dringen unter der Trennplatte hindurch in den kleinen Abschnitt ein, von wo aus sie über das Rohr 40 den Trockner verlassen.

Mit Hilfe eines Sauggebläses 51 wird die aufwirbelnde Luft, die mit feinen Natriumpercarbonatkörnchen beladen ist, durch den Zyklon 33 geführt, aus dem die feinteiligen Materialien abgezogen und über den Fülltrichter 31 und die Schüttelrutsche 30 dem Mischer 28 zugeführt werden.

Die über das Rohr 40 aus dem Trockner 36 austretenden trockenen Natriumpercarbonatkörnchen werden über ein Rüttelsieb 41 geführt, das die Krusten und zusammengeballten Materialien zurückhält. Dieser Rückstand wird über die Leitung 42 in die Mahleinrichtung 46 überführt und von dort über die Leitung 42 in den Mischer 28 zurückgeführt.

Die durch das Sieb 41 hindurchgedrungenen trockenen Natriumpercarbonatkörnchen fallen in den Trichter 43, aus dem über einen Überlauf ein aliquoter Anteil über die Leitung 44 auf das Sieb 45 geführt wird, das mit einem Maschengitter versehen ist, dessen Maschenweite der für die Produktion angestrebten Körngröße entspricht. Die durch das Sieb 45 hin-

durchdringenden Natriumpercarbonatkörnchen stellen das feinteilige Produkt dar. Die auf dem Sieb 45 anfallenden Rückstände werden in die Mahleinrichtung 46 überführt und dann über die Leitung 52 dem Mischer 28 zugeführt.

Der Rest der trockenen Natriumpercarbonatkörnchen wird mit Luft aus dem Trichter 43 in die Leitung 48 mitgerissen, die mit Hilfe einer endlosen Schnecke 47 mit trockenem Natriumpercarbonat versorgt wird. Die Abdichtung dieser Zuführung wird mit Hilfe einer Schicht von Natriumpercarbonatkörnchen sichergestellt, die sich in dem Beschickungstrichter 43 der endlosen Schnecke 47 befindet.

Die Trennung der im Kreislauf geführten trockenen Natriumpercarbonatkörnchen von der Luft erfolgt mit Hilfe eines Zyklons 49, der mit einem Schlauchfilter 50 ausgerüstet ist.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die Natriumpercarbonat enthaltenden Körnchen, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten werden.

Die Erfindung betrifft ferner Natriumpercarbonatkörnchen, die 0,001 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% mindestens eines kondensierten Alkalimetall- oder Ammoniumphosphats der oben definierten Art und vorzugsweise Natriumhexametaphosphat enthalten.

Das erfindungsgemäß gebildete Produkt ist im Vergleich zu einem Produkt, das kein Phosphatderivat enthält, besonders geeignet, da es eine bessere Stabilität gegen eine etwaige Verunreinigung durch Metallionen, wie Eisenionen, und gegenüber anderen Bestandteilen von Waschmittelpulvern besitzt. Weiterhin sind die gebildeten Natriumpercarbonatkörnchen besonders homogen. Sie sind für all üblichen Anwendungs- zwecke von Natriumpercarbonatkörnchen geeignet und insbeson-

dere als Bestandteile von Waschmittelpulvern.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich leichter durchgeführt werden, da die Reaktionspartner mit Hilfe einer einzigen Einspritzdüse zugeführt werden können, wenn das Imprägnieren in der Wirbelschicht erfolgt. Weiterhin beobachtet man in diesem Fall eine deutliche Verbesserung der Wasserstoffperoxidausbeute.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Das folgende Beispiel wurde durchgeführt, um die Steigerung der Stabilität der Natriumpercarbonatkörnchen bei einer Verunreinigung mit wachsenden Mengen von Eisen nachzuweisen, wobei diese Stabilitätsverbesserung eine Folge der Verwendung von Natriumhexametaphosphat ist.

Die weiter unten untersuchten Produktproben wurden mit Hilfe einer kontinuierlich betriebenen Vorrichtung der Art hergestellt, wie sie in der Fig. 2 dargestellt ist. Der verwendete Trockner mit zylindrischem Querschnitt umfaßt zwei Abschnitte mit unterschiedlichen Durchmessern. Der untere Abschnitt besitzt einen Durchmesser von 152 mm und eine Höhe oberhalb des Luftverteilungsgitters von 915 mm, während der obere Abschnitt einen Durchmesser von 305 mm und eine Höhe von 300 mm besitzt.

Als Anfangsbeschickung der Schicht verwendet man 3 kg feinteilige Natriumpercarbonatkeime. Die Schicht wird aufgewirbelt, indem man durch die Gasverteilerplatte einen auf 180°C erhitzten Gasstrom mit einer Geschwindigkeit von 50 Nm<sup>3</sup>/h hindurchführt. Die Temperatur der Wirbelschicht liegt zwischen

68 und 70°C.

Der Trockner wird kontinuierlich mit einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und einer wässrigen Natriumcarbonatlösung mit Hilfe von zwei getrennten Einspritzdüsen versorgt, die in die Wirbelschicht eintauchen. Das bei der Einführung angewandte  $H_2O_2/Na_2CO_3$ -Molverhältnis beträgt 1,48.

Die wässrige Natriumcarbonatlösung enthält 30 Gew.-% Natriumcarbonat, 1,2 Gew.-% Natriumsilikat mit einer Dichte von 36° Baumé und gegebenenfalls 0,95 Gew.-% Natriumhexametaphosphat der Summenformel  $Na_6(PO_3)_6 \cdot 10 H_2O$ , das von der Firma Chemische Werke Budenheim vertrieben wird (Produkte 1 bis 6). Das Vergleichsprodukt (Produkt 7R) wird mit einer ähnlichen Lösung hergestellt, das kein Natriumhexametaphosphat enthält.

Diese Lösung wird auf 45°C erhitzt und in einer Menge von 2,58 kg/h in die Wirbelschicht eingeführt.

Die wässrige Wasserstoffperoxidlösung enthält 24,6 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,75 Gew.-% Magnesiumsulfat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Diese Lösung wird mit einer Temperatur von 25°C in einer Menge von 1,494 kg/h in die Wirbelschicht eingespeist.

Die Einspritzdüsen werden mit Luft mit einer Temperatur von 55 bis 60°C unter Anwendung eines effektiven Drucks von 1 kg/cm<sup>2</sup> bei einem Durchsatz von 3 Nm<sup>3</sup>/h betrieben.

Es werden variable Mengen von Eisen(III)-chlorid in die Natriumcarbonatlösung eingeführt, um eine zufällige Eisenverunreinigung zu simulieren.

Dann wird die Stabilität der in dieser Weise erhaltenen Proben gemessen. Die Untersuchungsmethoden bestehen darin, den Verlust an aktivem Sauerstoff nach einer Lagerung während

zwei Stunden bei 105°C zu bestimmen. Hierzu beschickt man ein Glasrohr mit flachem Boden mit einer Höhe von 160 mm und einem Durchmesser von 28,5 mm mit 50 g Natriumpercarbonat, dessen Gehalt an aktivem Sauerstoff man zuvor bestimmt hat, und taucht das Rohr dann in einen bei 105°C gehaltenen Thermostaten. Nach zwei Stunden kühlt man das Rohr ab und gießt seinen Inhalt langsam in einen Kolben, der 140 ml 9n Schwefelsäure enthält. Anschließend bestimmt man den noch vorhandenen aktiven Sauerstoff durch Titrieren mit Permanganat. Der Verlust der Probe an aktivem Sauerstoff in Prozent wird mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet: Verlust an aktivem Sauerstoff =

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

in der  $C_0$  die Anfangskonzentration an aktivem Sauerstoff und  $C$  die Konzentration nach dem Erhitzen bedeuten.

Die Zusammensetzung der Produkte und ihre Stabilität sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

TABELLE I

Produkt		1	2	3	4	5	6	7R
Gehalt an Eisen	mg/kg	12	10	22	42	70	92	37
Gehalt an aktivem Sauerstoff	g/kg	144	138	144	144	143	144	137
Gehalt an Natrium-hexametaphosphat	g/kg	6,3	6,3	6,4	6,4	6,4	6,4	0
mittlerer Durchmesser der Teilchen	mm	0,360	0,425	0,370	0,400	0,355	0,340	0,425
Stabilität: Verlust an aktivem Sauerstoff	%	7	7	7	8	8	9	11

Die Untersuchung der in der obigen Tabelle I angegebenen Ergebnisse zeigt, daß man durch Einführung von Natriumhexametaphosphat eine gute Stabilisierung von Natriumpercarbonat erreicht, und das selbst dann, wenn erhebliche Mengen Eisen vorhanden sind.

Beispiel 2

Das folgende Beispiel dient dem Zweck des Nachweises, daß es aufgrund der erfindungsgemäßen Zugabe von Natriumhexametaphosphat zu einer der in die Wirbelschicht überführten Lösungen möglich ist, nur eine einzige Einspritzdüse zu verwenden.

Es wurden zwei Untersuchungen in einer Vorrichtung der Art durchgeführt, wie sie in der Fig. 1 dargestellt ist. Die Betriebsbedingungen sind mit denen in Beispiel 1 angegebenen vergleichbar.

Bei der Untersuchung 8, die erfindungsgemäß durchgeführt wird, beschickt man die Wirbelschicht mit einer Natriumcarbonatlösung, die 0,95 Gew.-% Natriumhexametaphosphat, 1,2 Gew.-% Natriumsilikat mit einer Dichte von 36° Baumé und 30 Gew.-% Natriumcarbonat enthält. Der Versuch konnte während mehrerer Tage durchgeführt werden, ohne daß ein Verstopfen der Einspritzdüse festgestellt werden konnte.

Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch Nr. 8 ohne die Zugabe von Natriumhexametaphosphat in die Natriumcarbonatlösung wiederholt (Versuch 9R). Nach einer Betriebszeit von 5 Minuten ist das Verstopfen der Einspritzdüse festzustellen.

Der Vergleich der Versuche 8 und 9R zeigt, daß es aufgrund der Verwendung von Natriumhexametaphosphat möglich ist, nur eine einzige Einspritzdüse zu verwenden, was eine Vereinfachung der für die Herstellung von Natriumpcarbonat verwendeten Vor-

richtung ermöglicht.

Beispiel 3

Das folgende Beispiel dient dem Nachweis der Tatsache, daß man bei der gleichzeitigen Anwendung einer einzigen Einspritzdüse und von Natriumhexametaphosphat eine bessere Wasserstoffperoxidbindungsausbeute erzielt.

Die Untersuchungen wurden in den Vorrichtungen der gleichen Art durchgeführt, wie sie in den Fig. 1 und 2 dargestellt und in Beispiel 2 beschrieben sind. Die angewandten Verfahrensbedingungen sind vergleichbar den in Beispiel 2 beschriebenen.

Die Untersuchung 10R stellt eine Vergleichsuntersuchung dar, die in einer Vorrichtung mit zwei Einspritzdüsen durchgeführt wurde (wie sie in der Fig. 2 dargestellt ist). Die verwendete Natriumcarbonatlösung enthielt kein Natriumhexametaphosphat. Die Bindungsausbeute des Wasserstoffperoxids liegt zwischen 95,4 und 96,8 %.

Die Untersuchung 11 wurde erfindungsgemäß in einer Vorrichtung durchgeführt, die nur eine einzige Einspritzdüse aufweist (wie sie in der Fig. 1 dargestellt ist). Die verwendete Natriumcarbonatlösung enthielt 6,6 g Natriumhexametaphosphat pro kg. Die Bindungsausbeute des Wasserstoffperoxids liegt zwischen 97,4 und 98,1 %.

Somit ist es durch die Einführung von Natriumhexametaphosphat in die Natriumcarbonatlösung möglich, nicht nur lediglich eine Einspritzdüse zu verwenden, sondern auch die Ausbeute der Bindung des Wasserstoffperoxids zu verbessern.

Leerseit <sup>26.</sup>

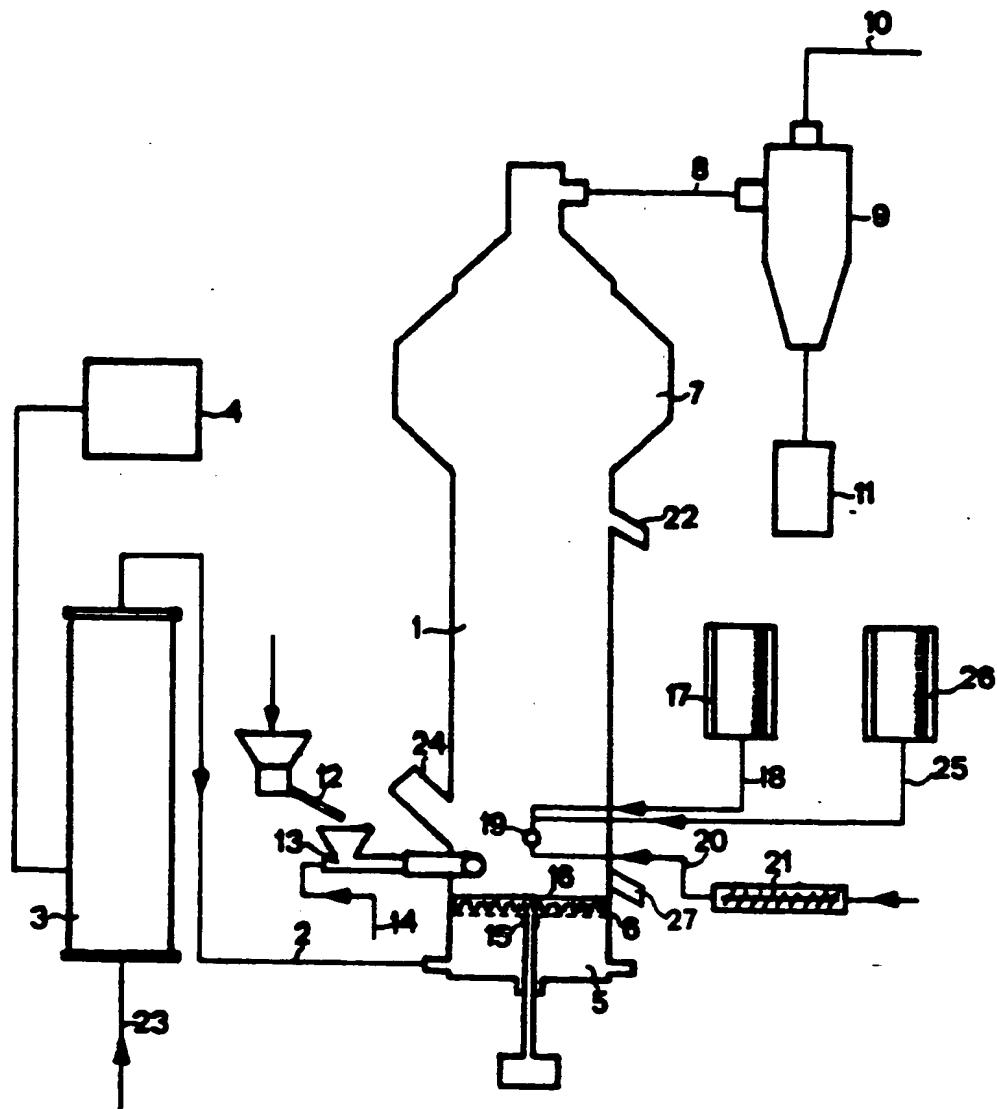
- 99 -

2733935

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

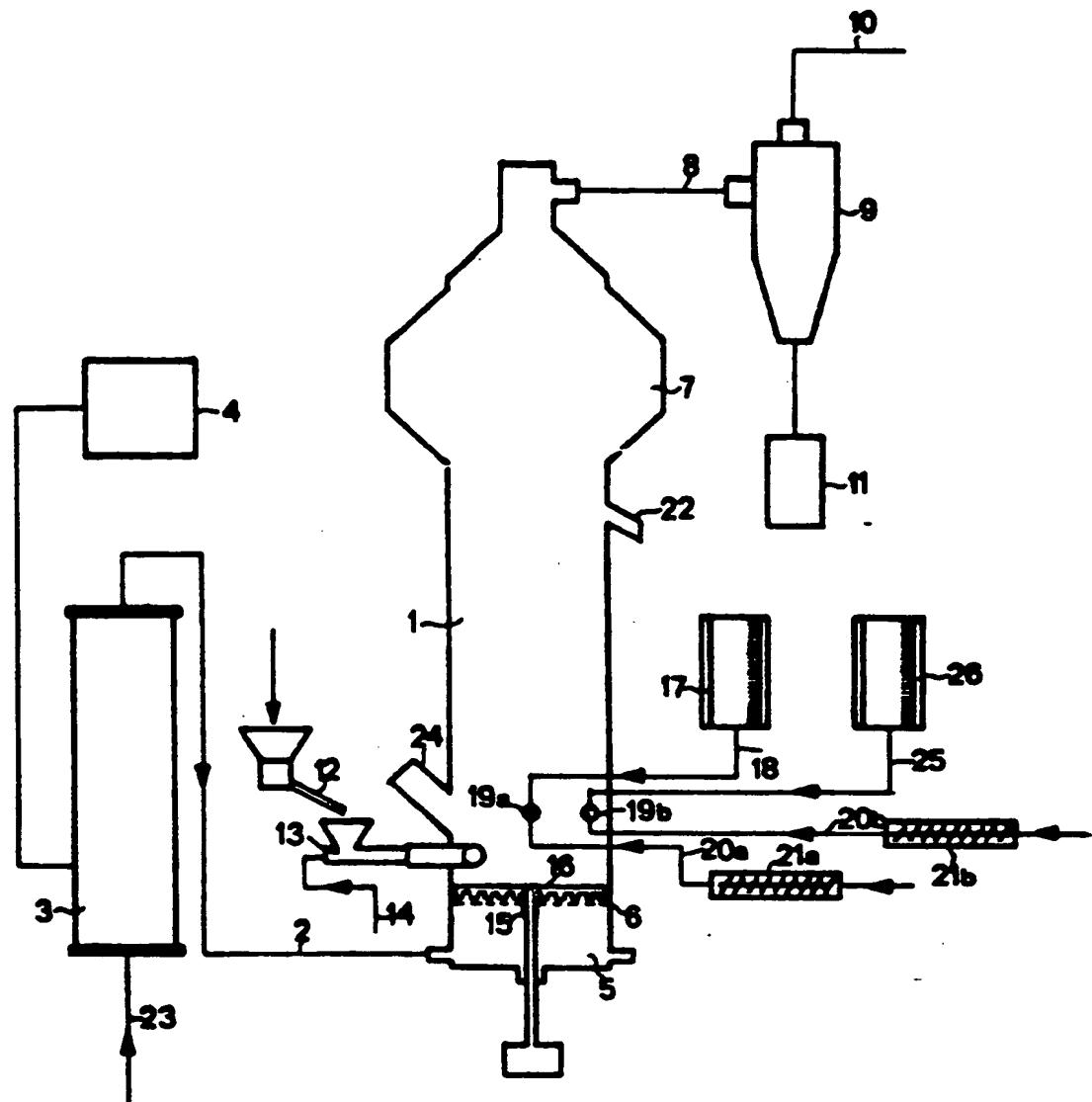
27 33 805  
C 01 B 15/16  
27. Juli 1977  
2. Februar 1978

FIG 1



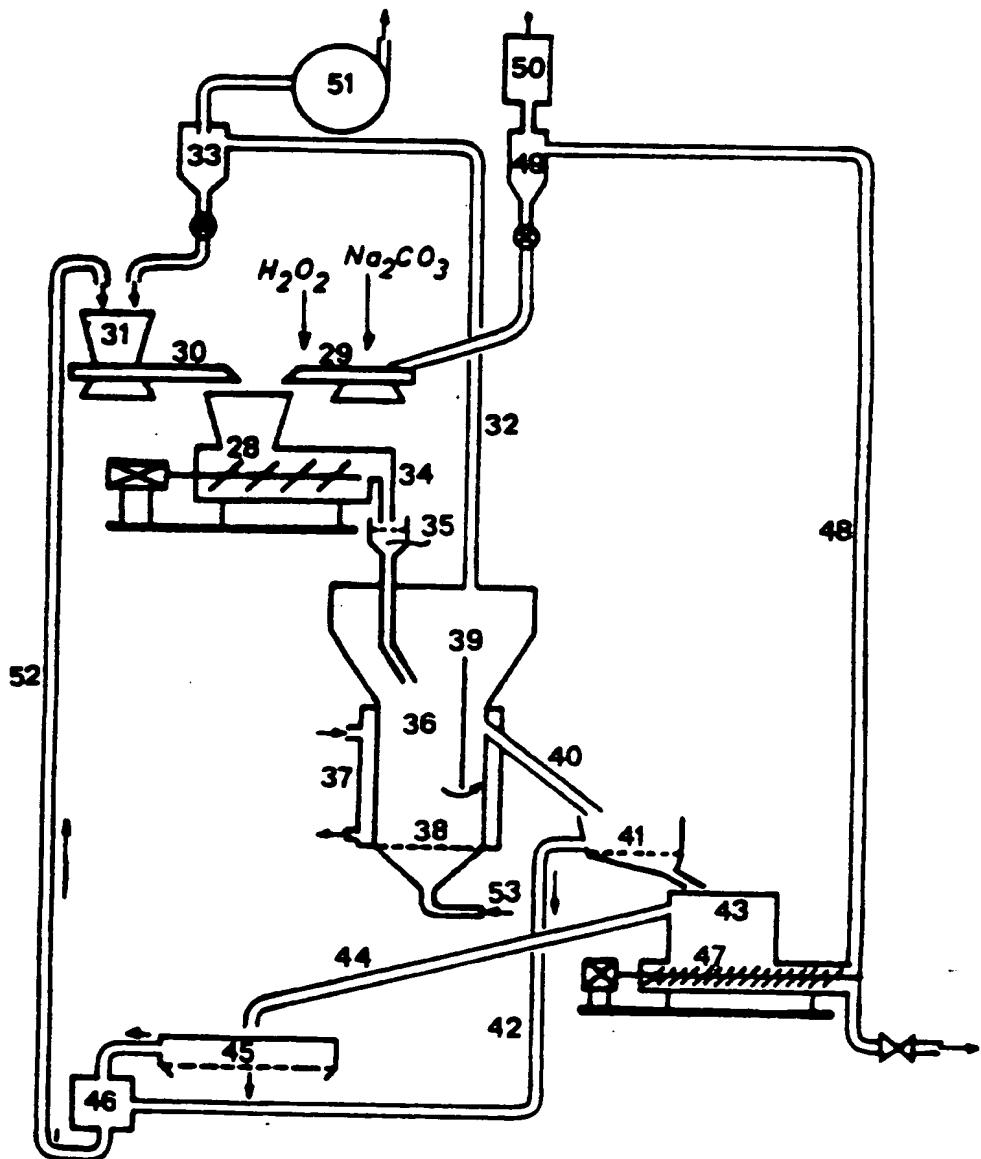
709985/0983

FIG 2



709884 / 0983

FIG 3



709885/0983